```
DIALOG(R) File 345: Inpadoc/Fam. & Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.
5837527
Basic Patent (No, Kind, Date): JP 61277964 A2 861208
                                                     <No. of Patents: 002>
Patent Family:
   Patent No
                Kind Date
                                Applic No
                                            Kind Date
   JP 61277964
                               JP 85120082
                 A2 861208
                                             Α
                                                 850603
                                                          (BASIC)
   JP 95003600
                B4 950118
                               JP 85120082
                                             Α
                                                 850603
Priority Data (No, Kind, Date):
   JP 85120082 A 850603
PATENT FAMILY:
JAPAN (JP)
 Patent (No, Kind, Date): JP 61277964 A2 861208
   DEVELOPER (English)
   Patent Assignee: CANON KK
   Author (Inventor): UCHIIDE HITOSHI
   Priority (No, Kind, Date): JP 85120082 A
                                              850603
   Applic (No, Kind, Date): JP 85120082 A 850603
   IPC: * G03G-009/08
   CA Abstract No: * 107(02)015526C
   Derwent WPI Acc No: * C 87-019051
   JAPIO Reference No: * 110137P000156
   Language of Document: Japanese
 Patent (No, Kind, Date): JP 95003600 B4
                                         950118
   Patent Assignee: CANON KK
   Author (Inventor): UCHIIDE HITOSHI
   Priority (No, Kind, Date): JP 85120082 A
                                              850603
   Applic (No, Kind, Date): JP 85120082 A
   IPC: * G03G-009/08; G03G-009/097
```

Language of Document: Japanese

DIALOG(R)File 347:JAPIO (c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02063864 DEVELOPER

PUB. NO.: **61** -277964 [JP 61277964 A] PUBLISHED: December 08, 1986 (19861208)

INVENTOR(s): UCHIIDE HITOSHI

APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP

(Japan)

APPL. NO.: 60-120082 [JP 85120082] FILED: June 03, 1985 (19850603)

INTL CLASS: [4] G03G-009/08

JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R043 (CHEMISTRY -- Photoconductive Plastics);

R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)

JOURNAL: Section: P, Section No. 572, Vol. 11, No. 137, Pg. 156, May

02, 1987 (19870502)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve the stability of a developer against an environmental change such as high temperature and high humidity or low temperature and low humidity by incorporating the pulverous silica powder which is treated with a silicone oil and has a specific degree of hydrophobicity therein.

CONSTITUTION: This developer contains the pulverous silica powder of which the surface is treated with the silicone oil. The degree of hydrophobicity of the treated pulverous silica powder is >=90%. The pulverous silica powder is preferably formed by the vapor phase oxidation of the halogen compound of silicon and is known as dry process silica or fumed silica. The pulverous silica powder is preferably treated with 0.2-70wt% silicone oil and the treatment by the silicone oil is made within an A/10 plus or minus A/20pts.wt. (A: the specific surface area of the pulverous silica powder) for each 100pts.wt. silica. The high-quality image which maintains the high density even in the environment of high temperature and high humidity or low temperature and low humidity and is free from fogging and scttering to the periphery of the latent image is thus obtained

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-277964

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)12月8日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7頁)

◎発明の名称 現像剤

②特 願 昭60-120082

塑出 願 昭60(1985)6月3日

⑦発 明 者 内 出 仁 志 ⑪出 願 人 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

30代 理 人 弁理士 丸島 饒一

明 細 曹

1. 発明の名称

現像剤

- 2. 特許請求の範囲
- (1) シリコンオイルで処理されている 疎水化度 90%以上のシリカ微粉体を有することを特 做とする現像剤。
- (2) シリカ微粉体がケイ素ハロゲン化合物の蒸 気相酸化により生成されたものである特許請 求の範囲第1項の現像剤。
- 3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷等に 於ける静荷電像を現像するための現像剤に関す る。 さらに詳しくは、直接法又は間接電子写真 現像方法に於いて均一に強く負電荷に帯電し、 環境依存性の少ない高品質な画像を与える電子 写真現像剤に関する。

從来、電子写真法としては米国特許第2,2 97,691号明細數、特公昭42-2391 0号公報(米国特許第3,866,363号明

電気的楷像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば米国特許第2,874,063 号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2,618,552号明細書に記載されている カスケード現像法及び同2,221,776号 明細書に記載されている粉末質法等がある。

又、磁性トナーを使用する方法として、米国特許第3、909、258号明細菌に記載され

والمراب والمراب والمستقبل والمرابع والمرابع والمرابع والمنافع والمنافع والمرابع والمرابع والمرابع والمحافظ والم

ている導電性トナーを使用するマグネドライ法、トナー粒子の誘電分極を使用する方法、トナーの提乱による電荷移送の方法、又、特開昭 5 4 - 4 2 1 4 1 号公報、特開昭 5 5 - 1 8 6 5 6 号公報に記載されている如き潜像に対してトナー粒子を飛翔させて現像する方法がある。

これらの現像法に合用するトナーとして課料を 適度を決ける。例を法に合成制能中に発料を が使用を関するを担ける。例を表数が表が使用を担ける。例をを が使用を関するを が使用を が変ながらが、 が変ながられている。 を がしたないないが、 がないないが、 がは、 がは、 がは、 がは、 がは、 がは、 がないないが、 がは、 がないないが、 がは、 がないないが、 がは、 がないないが、 がないないが、 がないないが、 がないないが、 がないないが、 がないないが、 がないないが、 がないないが、 がないないが、 がないが、 がないいが、 がないいが、 はないいが、 はないいが、 はないいが、 はないいが、 はないいが、 にはないが、 に

この様な乾式現像剤を使用する方法において 良好な頭質の可視函像を形成するためには、 現 像剤が高い流動性を有し且つ均一な帯電性を有

り、レーザーブリンター等が出現し、これまでの様に比較的環境条件の良い場所だけではなく、一般家庭等でも使用される状況においては 長期間の高温高湿放置においても良好なコピー 品質や画出し性を保つ必要があり、従来の疎水 化シリカ微粉体では、性能的に不満足な面も あった。

することが必要であり、そのために従来よりシ りカ敵粉末をトナー粉末に添加混合することが 行なわれている。 然るに、シリカ数粉体はその ままでは親水性であるために、これが添加され た現像剤は空気中の湿気により凝集を生じて、 流動性が低下したり、 甚だしい場合に はシリカ の吸湿により現像剤の帯電性能を低下させてし まう。 そこで疎水化処理したシリカ数粉体を用 いることが特開昭46-5782号、特開昭4 8-47345号、特開昭48-47346号、 等で提案されている。具体的には、例えばシリ カ数粉体とジメチルジクロルシラン等の有機ケ イ素 化合物 とを反応させ、シリカ敬粉 体変面の シラノール基を有機基で置換し、磺水化したシ リカ教粉体が用いられている。しかしながら、 これらのシリカ散粉体は一応疎水化されている とはいうものの疎水化の程度が十分とは言え ず、例えば高温高温時においては、現象剤の帯 電性能が低下してしまう。 又、近年、小型で 安価なパーソナルユースの複写機,フアクシミ

とえばステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩を 派加する方法も知られているが、これらの滑剤は 極性の強いものが多く、感光体変面に付着する と高速化における画像流れ等の弊害を生じるこ とが多く、満足できるものではなかつた。

本発明者らは種々のシリカ数粉体について検討を行なつた結果、シリコンオイルで処理され 疎水化度が90%以上のシリカ微粉体を使用す ることにより上記問題点を回避することができ ることを見出した。

すなわち本発明の目的は高温高温や低温低温 などの環境変化に対しても安定であり、常に良 好な特性を発揮することのできる静電荷現像用 現像剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、現像、定着及びクリーニング等のプロセスを含む電子写真法において、長期に亘つて多数の醛像を形成した場合にも安定した函像が得られる耐久性に優れた現像剤を提供することにある。

又、本発明の他の目的は、従来の荷電性ト

some and selection of each

ナーにまつわる種々の問題点を解決し、均一に 帯電し、静電荷像を可視化してカブリやエッジ 周辺へのトナーの飛び散りのない高品質な画像 を与える現像剤を提供することにある。

さらに、本発明の目的は反転カノリキの起り (名) ・ナー
反転現象に適した現像剤を提供すること にある。

現像割の 本発明の特徴とするところは、シリカ数粉体 の表面がシリコンホイルで処理されたシリカ数 粉体を有しており、缺処理シリカ数粉体は疎水 化度が90%以上であることにある。

本発明に用いられるシリカ散粉体としては、 舒ましくはケイ素ハロゲン化合物の蒸気は、化 により生成されたシリカ散粉体とでは、いわゆる な式法シリカ、又はヒユームドシリカと称れる をなって、従来公知の技術によって製造される ものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸か ものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸か を発力における熱分解酸化反応を利用する。 で、基礎となる反応式は次の様なものである。

SIC14+2H2+02+SIO2+4HC1

AEROSIL (日本エアロジル社)	COK 84
Ca-O-Sil (CABOT Co.)	M-5
<i>n</i>	MS-7
a a	MS-75
"	HS-5
	EH-5

Wacker HDK N20 "

(WACKER-CHFMIEGMBH?D).	VIS
"	N2OE
"	T30
<i>"</i>	T40

本発明に使用されるシリコンオイルとは一般に次の式により示されるものである。

$$R_3-S_{10} - \begin{bmatrix} R \\ I \\ S_{10} \end{bmatrix} S_{1R_3}$$

(式中、R,R3は水素、アルキル基, **リール基 を示し、nは要合度、尚 名基は遺 授基を行いてを改し、 又はアルコキシ基を示す。) 又、この製造工程において何えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によつてシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、それらも包含する。

その 粒径は平均の一次 粒径として、 0 . 0 0 1 ~ 2 μの範囲内である事が望ましく、特に好ましくは、 0 . 0 0 2 ~ 0 . 2 μの範囲内のシリカ 数 粉 体 を 使用する のが 良い。

本発明に好ましく用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ数粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSIL (日本エアロジル社)	130
· "	200
n .	300
. "	380
"	TT 600
n'	MOX 80
"	MOX170

好ましいシリコンオイルとしては、 2 5 ℃に おける 粘度が およそ 5 0 ~ 1 0 0 0 センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル・アルキル変性シリコンオイル・クロルフェニルシリコンオイル・フツ案変性シリコンオイル等が好ましい。本発明の目的からして、 O H 基、 - C O O H 基、 - N H 2 基 等を多く含有するシリコンオイルは好ましくない。

シリコンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えばシリカ微粉体とシリコと用いいますサー等の混合機を用いいまた。 をペンシェルミキサー等の混合機を用いいでは 技によっても良いし、ベースとなるシリカのいい リコンオイルを噴射する方法によっても食師の あいは強性しめた後、ベースのシリカ微粉体 とを混合し、溶剤を除去して作成しても良い とを混合し、溶剤を除去して作成しても良い

本発明におけるシリカ数粉体の頑水化度は、 以下の方法で測定された値を用いる。 もちろん、 本発明の測定法を参照しながら他の測定法の摘

THE THE CONTRACTOR WAS AND A SECOND

用 気も可能である。

密柱式の容器に純水100m2及び試料1gを入れ、版とう機にて10分間振とうする。 例とは対分間 扱とう後は静置し、シリカ粉末層と水層が分離 した後、水層を採取し、500mmの被長で シリカ数粉体を入れていないブランクの純水を 基準として透過率を測定し、その透過率の値を もつて処理シリカの疎水化度とするものである。

本発明におけるシリカ散粉体の疎水化度は、 90%以上(より好ましくは95%以上)を有 する。疎水化度がこれ以下であると、高湿下で のシリカ数粉体の水分吸着により高品位の画像 が得られなくなる。

一方、上記方法による疎水化度は従来のメタノール法による疎水化度(メタノールの最大必要量を疎水化度とする)とは異なり、シリカの変面処理の均一性も知見することができ、同一処方量でも疎水化が不均一になつた場合、 疎水化度が小さくなつてしまうことも見出された。

太発明においていわゆる乾式シリカが好まし

ル基をSi-O-Si結合の型に変えてしまう が、シリカ表面の全てのシラノール基と反応さ せることは困難であり、いくらかのシラノール **益が歿存する。この歿存シラノール基は、高湿** 化において水分を吸着するが、それを阻害する のは、シランカップリング剤分子による立体障 客だけであり、カップリング剤の分子を大きく しても完全に残存シラノール基の水分吸着を防 ぐことが極めて難しい。それに対し、シリコン オイルで処理した場合においては鈴木性のシリ コンオイルが盤布されることにより、シリカ微 扮体表面のシラノール基を完全に被覆すること が可能である。そのため、シリコンオイル処理 シリカ微粉体の方が耐湿性を飛躍的に向上する ものと考えられる。又、シリコンオイル処理の もう一つの利点は、シランカツプリング剤がシ リカ教粉体妄面に化学結合により固着されてい るのに比し、波面塗布型であること及びシリコ ンオイルのもつている満帯性のためにプレード クリーニング等において感光体表面を強くこす

従来知られているシランカツブリング 列等による処理シリカ 微粉体に比し、シリコンオイル処理の方が耐湿性に優れていることについては本発明者らは次の様に考えている。シランカップリング 剤 の(シラノール基) と、シランカップリング 剤のメトキシ基又はエトキシ基が反応し、シラノー

つた場合でも感光体表面をけずつたり、傷をつけたりする危険性が極めて少ないことである。

又、上記シリコンオイルは、アミノ変性されたものを除いて、一般に強い負の帯電性を有するので、これで処理されたシリカ数粉体を現像剤に添加することにより現像剤に均一で強い負荷電性を考えることができる。この特性は特に反転現像の様に感光体の電位の低い所にトナー像を形成する際に有効である。

本発明におけるシリカ微粉体は、0.2~70重量%のシリコンオイルで処理されることが好ましく、そしてシリコンオイルによる処理量をシリカ100重量部あたりA/10±A/25乗費)20重量部(A:シリカ微粉体の比表面積)の範囲にすることがより好ましい。

ここでシリカ微粉体の比表面積とはBET法におけるN2吸着から求めた値である。 上記処理量を限定する理由は、シリコンオイル処理量が少なすぎると、シリカ微粉体表面をシリコンオイルで完全に被覆することができずにシリカ

1、一世中的古代·西亚克斯克斯斯(B)。2.54年

本発明におけるシリコンオイルによる処理量の範囲においてはシリコンオイルはシリカの変面にほぼ均一な歴状態で存在すると思われ、その結果上記の問題点もなく、高度の耐湿性を持ち且つ感光体変面に対する機滑性も持ち得る。

これらの処理されたシリカ数粉体のトナーに対する適用量は現像剤(トナー)1_{.0}00重量部に対して0.01~20重量部、より舒ましくは0.1~3重量部である。

本発明に用いられるトナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレンーブタジェン共重

スチレン系共重合体:ポリメチルメタクリレート、ポリプチルメタクリレート、ポリ酢酸 ピニル、ポリア ミド、エポキシ樹脂、ポリピニルブチラール、ポリアクリル酸、フェノール樹脂、脂肪族又は脂膜族皮化水素樹脂、石油樹脂、塩素化パラフィン、等が単独または混合して使用出来る。

特に圧力定着方式に供せられるトナー用の結
着樹脂として、低分子ポリエチレン、低分子
ポリプロピレン、エチレンー酢酸ピニル共重合
体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、
高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が単独または混合して使用出来る。

用いる重合体、共重合体、あるいはポリマープレンドは、スチレンに代表されるビニル芳香 族系またはアクリル系のモノマーを40 wt% 以上の量で含有すると、より籽ましい結果が得 られる。

トナーには、任意の適当な顔料や染料が着色 剤として使用できる。例えば、カーポンプラッ

合体、ポリーァークロルスチレン、ポリピニル トルエン、スチレンーp-クロルスチレン共産 合体、スチレンピニルトルエン共産合体等のス チレン及びその置換体の単独重合体及びそれら の共重合体;スチレン-アクリル酸メチル共産 合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、 スチレン-アクリル酸ューブチル共重合体等の スチレンとアクリル酸エステルとの共重合体; スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチ レンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレン ーメタクリル酸ューブチル共重合体等のスチレ ンとメタクリル酸エステルとの共重合体;スチ レンとアクリル酸エステル及びメタクリル酸エ ステルとの多元共産合体;その他スチレン-ア クリロニトリル共重合体、スチレンーピニルメ チルエーテル共重合体、スチレンープタジェン 共気合体、スチレンーピニルメチルケトン共産 合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン 共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重 合体等のスチレンと他のピニル系モノマーとの

ク、鉄黒、フタロシアニンブルー、 祭育、キナクリドン、ペンジジンイエローなど公知の染顔 料がある。

トナーを磁性トナーとする場合には、鉄、コパルト、ニッケルなどの強磁性元素、あるいは、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの鉄、コパルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金などの磁性体を含有せしめればよい。

トナーには必要に応じて添加剤を混合しても 良い。そのような添加剤としては例えばテフロ ン、ステアリン酸亜鉛の如き滑剤、あるいは定 着助剤(例えば低分子量ポリエチレンなど)、 あるいは導電性付与剤として酸化スズの如き金 風酸化物等がある。

この様に構成された本発明の現象剤 (トナー)は、高温高温、低温低温等の環境下においても 高濃度であり且つカブリや潜像周辺への飛び散 りのない高品質の画像が得られる。

又、本発明におけるシリカ微粒子は一般に負

以下本発明の基本的な構成と特色について述れたが以下実施例にもとづいて具体的に本発明の方法について説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の懲様がなんら既定されるものではない。実施例中の部数は重量部であ

リカ散粉体0.4部を外添して磁性トナーを将 た。尚、処理コロイダルシリカの確水化度は 98%であつた。そして、感光体としてセレン ドラムを使用できる様に改造した市販の復写機 NP-1502(キャノン製)に得られた磁性 トナーを供給し、ドラム帝電量+800V.現 像パイアスVpp1300U, 周披数1600 H 2 , ドラムースリープ間距離270μの条 件で面出し試験を行つたところ画像濃度は常 温常湿(23℃、60%RH)の条件下では約 1 . 3 であつた。高温高温条件(3 2 . 5 ℃ , 85%RH)下に本発明の磁性トナーを放置し て西出し試験を行つたところ放置1日後の朝一 画像濃度は1,1であり、一週間放量した後で も画像設度は1.0であつた。又、耐久試験も 各環境下で3万枚の耐久を行つたが、フイル ミング、画像白ヌケ等の画像不良は実質的に なかつた。

<比較例1>

実施例1で使用した分級品100部に乾式

5.

<家族例1>

・スチレンーアクリル酸プチルー

無水マレイン酸プチル共重合体 100部 磁性体(マグネタイト) 60部 タロム資金錯体 2部 ポリプロピレンワックス 4部

上記据合物をロールミルにより温度 1 5 0 ℃ ~ 1 6 0 ℃で混練し、冷却後周知の方法でジェットミル粉砕し、風力分級を行つて 5 ~ 2 0 μの磁性トナー分級品を得た。

大にコロイダルシリカ数粉体アエロジル # 2 0 0 (日本アエロジル社製,比衷面積約 2 0 0 m 2 / g) 1 0 0 部をジメチルシリコンオイルKF-96 1 0 0 c s (唇鹼化学製) 2 0 部を溶剤で希釈したもので処理した後、乾燥後2 5 0 でで加熱処理を行いジメチルシリコンオイル処理コロイダルシリカ散粉体を得た。前述の磁性トナー分級品1 0 0 部に対し、得られたジメチルシリコンオイル処理コロイダルシ

<実施例2>

コロイダルシリカ 教 粒子 # 3 0 0 (日本 アエログル社製) 1 0 0 部をオレフイン変性シリコンオイル (KF-415 団越化学製) 3 5 部で処理したオレフイン変性シリコンオイル処理コロイダルシリカ (碳水化度 9 9 %) を使用した以外は実施例 1 と同様にして磁性トナーを調整

し、同様にして函出し試験をしたところ、常温 常理では画像濃度的1、2であり、高温高温に 1週間放置しても画像濃度は0・9までしか低 下しなかつた。さらに、低温低湿下での画 出し試験および耐久試験でも問題はなかつた。 <実施例3>

コロイダルシリカ数粒子#200(日本アエロジル社製)100部をフツ素変性シリコン製作が、 (F L 100 450 c / s 信銘化学製)15部で処理したフツ素変性シリコンオイルの理コロイダルシリカ(破水化度95%)を使用した関連にして動力した。 は、 (日本でのでは、 (日本では、 (日本では、

<実施例4>

コロイダルシリカ微粉体#200(日本アエロジル社製)100部をαーメチルスチレン変性シリコンオイル (KF-410倍越化学製)

つた.

< 比較例 2 >

コロイダルシリカ#200(日本アエロジル社製)100部をαーメチルスチレン変性シリコンオイル(KF-410)10部で処理したコロイダルシリカ(破水化度80%)を使用すること以外は実施例4と同様にして試験をしたところ、常温常温下ではライン濃度1.3を示したが、高温高温1日放置1.0.1週間放置で0.7まで濃度が下がつた。

<比較例3>

シリコンオイル未処理のコロイダルシリカR
-812(日本アエロジル製、確水化度99.
8%。ヘキサメチルジシラザン処理)を使用すること以外は、実施例4と同様に試験した処。常温常健では問題はなかつたが高温高温1週間放置で濃度0-6まで下がつてしまつた。又、低温低健下においては、反転カブリがみられた。

<実施例5>

コロイダルシリカ#130(日本アエロジル社製)100部をジメチルシリコンオイル (ドー96)15部で処理したシリカを使用すること以外は実施例4と同様にしてトナーを選集し、同様にしてもライン濃度は1.0を記載でしてもライン濃度は1.0を1に、カウイン周辺へのトビチリはほとんど見られてあった。又、低温低湿耐久試験の結果も良好であった。又、低温低湿耐久試験の結果も良好であった。又、低温低湿耐久試験の結果も良好であった。又、低温低湿耐久試験の結果も良好であった。又、低温低湿耐久試験の結果も良好であった。又、低温低湿耐久試験の結果も良好であった。又、低温低温耐久試験の結果を見から